

PCT/JP 03/11988

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

19.09.03

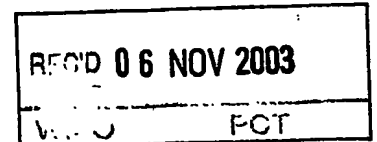
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日      2 0 0 2 年   9 月 2 0 日  
Date of Application:

出 願 番 号      特 願 2 0 0 2 - 2 7 6 0 7 6  
Application Number:  
[ST. 10/C]:      [ J P 2 0 0 2 - 2 7 6 0 7 6 ]

出 願 人      株式会社日立国際電気  
Applicant(s):      堀 田   将

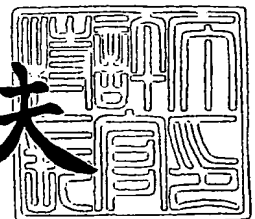


**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 1 0 月 2 3 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 20210241A

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01L 21/205

【発明者】

    【住所又は居所】 石川県辰口町旭台 1 - 5 0

    【氏名】 堀田 將

【発明者】

    【住所又は居所】 石川県金沢市窪六丁目 2 6 8 - 4

    【氏名】 中田 靖則

【発明者】

    【住所又は居所】 石川県松任市中町 3 5

    【氏名】 関 雅夫

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都中野区東中野三丁目 1 4 番 2 0 号 株式会社日立  
国際電気内

    【氏名】 堀井 貞義

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都中野区東中野三丁目 1 4 番 2 0 号 株式会社日立  
国際電気内

    【氏名】 宮 博信

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都中野区東中野三丁目 1 4 番 2 0 号 株式会社日立  
国際電気内

    【氏名】 橋場 祥晶

【特許出願人】

    【識別番号】 000001122

    【氏名又は名称】 株式会社日立国際電気

## 【特許出願人】

【住所又は居所】 石川県辰口町旭台 1 - 5 0

【氏名又は名称】 堀田 將

## 【代理人】

【識別番号】 100085637

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 梶原 辰也

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 015510

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 半導体装置の製造方法および被処理物処理方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 オゾンを少なくとも水素原子を含む液体中でバブリングすることによって活性な気体を生成するステップと、生成した気体を使用して被処理物を処理するステップと、を備えていることを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項2】 前記被処理物を処理するステップにおいては、被処理物としての半導体または金属に酸化膜を形成することを特徴とする請求項1に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項3】 オゾンを少なくとも水素原子を含む液体中でバブリングすることによって活性な気体を生成するステップと、生成した気体を使用して被処理物を処理するステップとを、備えていることを特徴とする被処理物処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体装置の製造方法に関し、例えば、半導体集積回路装置（以下、ICという。）の製造方法において、ICが作り込まれる半導体ウエハ（以下、ウエハという。）に酸化膜を形成する酸化膜形成工程や、エッチング工程や、基板表面洗浄工程や、CVDによる薄膜形成工程や、処理室内のクリーニング工程に利用して有効な技術に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来のICの製造工程における熱酸化による酸化膜形成工程においては、酸化膜は酸素が使用された高温の熱処理によりウエハに形成されている（例えば、特許文献1参照）。ところが、ICの高集積化に伴って半導体素子や回路パターンの寸法の微細化が進み、ウエハに対する高温の熱処理がウエハに先に形成された半導体素子の特性や材質を変化させることが懸念されるために、熱処理温度は低下させることが望まれている。このような傾向の中で、酸化膜を形成する際の熱処理温度を低下させることのできる酸化剤として、オゾン（ $O_3$ ）が有望視されて

いる。例えば、酸素を使用した酸化膜形成工程における熱処理温度は、700～1000℃の高温度になるが、オゾンを使用した酸化膜形成工程においては、熱処理温度を500℃以下とすることが試みられている。

また、従来のICの製造工程における酸化膜形成工程を500℃以下の低温下で実施する酸化膜形成方法としては、プラズマを利用して反応種や酸素を活性化させ、ウエハを酸化させる方法がある。

#### 【0003】

##### 【特許文献1】

特開平7-176498号公報

#### 【0004】

##### 【発明が解決しようとする課題】

オゾンを使用した酸化膜形成方法においては、低い温度の下では十分な酸化速度が得られないので、熱処理温度は400℃程度以上に設定する必要がある。ところが、400℃以上の熱処理温度においては、オゾンが分解されてしまうので、オゾンによる酸化効果がなくなってしまうという問題点がある。つまり、オゾンの酸化力は熱処理温度の低温化を補うほど強くなく、新たな酸化剤の登場が待ち望まれている。

#### 【0005】

また、

プラズマを利用して反応種や酸素を活性化させてウエハを酸化させる酸化膜形成方法においては、プラズマの衝撃によってウエハに先に形成された半導体素子や回路パターン等にダメージが加えられるという問題点がある。

#### 【0006】

本発明の目的は、低温下において酸化膜を形成することができる酸化膜形成技術および半導体装置の製造方法を提供することにある。

#### 【0007】

##### 【課題を解決するための手段】

第一の発明は、オゾンを少なくとも水素原子を含む液体中でバブリングすることによって活性な気体を生成するステップと、生成した気体を使用して被処理物を処理するステップと、を備えていることを特徴とする半導体装置の製造方法、で

ある。

第二の発明は、第一の発明において、前記被処理物を処理するステップにおいては、被処理物としての半導体または金属に酸化膜を形成することを特徴とする半導体装置の製造方法、である。

第三の発明は、オゾンを少なくとも水素原子を含む液体中でバブリングすることによって活性な気体を生成するステップと、生成した気体を使用して被処理物を処理するステップとを、備えていることを特徴とする被処理物処理方法、である。

第四の発明は、第一の発明において、前記被処理物を処理するステップにおいては、前記生成した気体と、半導体元素あるいは金属元素の少なくとも一つを含むガスとを含んだ雰囲気中で、熱CVD法により被処理物の上に半導体酸化膜あるいは金属酸化膜を形成することを特徴とする半導体装置の製造方法、である。

第五の発明は、第一の発明において、前記被処理物を処理するステップにおいては、被処理物である半導体または金属をエッチングすることを特徴とする半導体装置の製造方法、である。

第六の発明は、第一の発明において、前記被処理物を処理するステップにおいては、被処理物である半導体または金属の表面を洗浄することを特徴とする半導体装置の製造方法、である。

第七の発明は、第一の発明において、前記被処理物を処理するステップにおいては、被処理物である処理室の汚染物質を除去することを特徴とする半導体装置の製造方法、である。

第八の発明は、第一の発明において、前記活性な気体を生成するステップにおいては、水酸基（OH）ラジカルを生成することを特徴とする半導体装置の製造方法、である。

第九の発明は、第一の発明において、前記活性な気体は、OH基を含む気体であることを特徴とする半導体装置の製造方法、である。

第十の発明は、第一の発明において、オゾン进行バブリングする液体が、少なくとも水素原子（H）と酸素原子（O）とを含む液体であることを特徴とする半導体装置の製造方法、である。

第十一の発明は、第一の発明において、オゾン进行バブリングする液体が水 ( $H_2O$ ) であることを特徴とする半導体装置の製造方法、である。

第十二の発明は、第一の発明において、オゾン进行バブリングする液体が、脱イオン水 (純水) であることを特徴とする半導体装置の製造方法、である。

第十三の発明は、第一の発明において、オゾン进行バブリングする液体が、過酸化水素水 ( $H_2O_2$ ) であることを特徴とする半導体装置の製造方法、である。

第十四の発明は、第一の発明において、オゾン进行バブリングする液体が、塩化水素 ( $HCl$ ) であることを特徴とする半導体装置の製造方法、である。

第十五の発明は、第一の発明において、オゾン进行バブリングする液体が、少なくとも  $OH$  基を含む液体であることを特徴とする半導体装置の製造方法、である。

第十六の発明は、第二の発明において、前記被処理物进行处理するステップにおいては、処理温度を  $200 \sim 500^\circ C$  として、被処理物である半導体または金属に酸化膜を形成することを特徴とする半導体装置の製造方法、である。

第十七の発明は、基板进行处理する処理室と、オゾン进行生成するオゾンナイザと、オゾンナイザによって生成したオゾン进行少なくとも水素原子を含む液体中でバブリングさせることによって活性な気体进行生成するバブラと、バブラにおいて生成した前記活性な気体进行前記処理室に供給する供給管と、を備えていることを特徴とする基板処理装置、である。

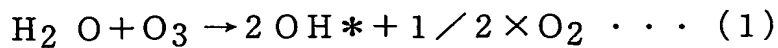
#### 【0008】

前記の課題である低温下での酸化膜の形成进行可能にするためには、低温下においても充分な酸化力のある酸化剤が必要である。そこで、本発明者らは、自然界で最も強力な酸化力进行有する酸化剤である  $OH^-$  (水酸基イオン) または  $OH^*$  (水酸基ラジカル) に着目し、この  $OH^*$  进行効率よく生成して酸化剤として使用することにより、 $500^\circ C$  以下の低温において酸化膜进行形成することが可能となることを究明した。

#### 【0009】

ところで、オゾン进行水を溶かすために、水へのオゾンのバブリングが一般に使用されている。しかし、本発明者らは、オゾン进行水の中でバブリングを行うことにより、 $OH^*$  生成される事実およびラジカル化した  $OH^*$  はバブリングによっ

て大気中に放出される事実を究明した。オゾンを経水の中でバブリングした際のオゾンと水の反応式としては、次の式(1)が考えられる。



なお、OH\*を生成する他の方法としては、水蒸気とオゾンとを混合させる方法が考えられる。しかし、この方法においては気相中の水分子とオゾンとが衝突して反応する確率が小さいので、OH\*を効率的に生成することはできない。そこで、本発明者らは、オゾンを経水の中でバブリングして生成する方法を使用することにより、OH\*をより一層効率的に生成して低温下での酸化膜の形成を達成するものとした。

#### 【0010】

本発明者らは、オゾンを経水の中でバブリングして生成したOH\*を含む気体の低温下での酸化力を究明するために、オゾンを経脱イオン水中へバブリングして生成した気体を使用して被処理物としてのシリコンウエハに酸化膜を形成する実験を行った。図1は実験に使用された酸化膜形成装置を示している。図1において、オゾナイザ1によって生成されたオゾン2はバブラ3A内の脱イオン水中3においてバブリングされる。バブリングによって生成されたOH\*を含む気体(以下、酸化剤という。)4は供給管5により、石英からなるプロセスチューブ6によって形成された処理室7に導入される。処理室7は抵抗加熱式のヒータユニット8によって200℃、300℃、400℃、500℃に加熱される。被処理物としてのシリコンウエハ9は処理室8に設置された保持台によって保持される。

#### 【0011】

図2は実験によって得られた酸化膜形成時間と酸化膜の膜厚との関係を示すグラフである。図2において、横軸には酸化膜の形成時間(シリコンウエハをオゾンを経脱イオン水中でバブリングして生成した気体に晒した時間。)(分)が取られ、縦軸には酸化膜の膜厚(nm)が取られている。実線の折れ線Aはオゾンを経脱イオン水中へバブリングして生成した気体(以下、ウェットオゾンという。)を200℃に加熱された処理室に導入した場合、破線の折れ線Bはウェットオゾンを300℃に加熱された処理室に導入した場合、一点鎖線の折れ線Cはウェットオゾンを400℃に加熱された処理室に導入した場合、二点鎖線の折れ線Dはウ



ウェットオゾンを経過させた処理室に導入した場合をそれぞれ示している。細い一点鎖線の折れ線Eは比較のためにバブリングしないオゾン（以下、ドライオゾンという。）を経過させた処理室に導入した場合、細い二点鎖線の折れ線Fは比較のためにドライオゾンを500℃に加熱させた処理室に導入した場合をそれぞれ示している。

#### 【0012】

図2から明らかな通り、ウェットオゾンによる酸化膜形成方法の場合によれば、200℃、300℃、400℃、500℃という低温にもかかわらず、ドライオゾンによる酸化膜形成方法の場合に比べて六倍～四倍の酸化膜形成速度が得られている。このことから、オゾンを水中でバブリングすることによって活性な気体を生成するステップと、生成した気体を使用して被処理物を処理するステップとを備えていることを特徴とする半導体装置の製造方法によれば、ドライオゾンによる場合に比べて低い温度下において被処理物に酸化膜を形成し得ることが、実証されたことになる。

#### 【0013】

ところで、以上の実験に際して、図1の実験装置における石英（ $\text{SiO}_2$ ）からなるプロセスチューブの排気口の近くに白い堆積物が観測された。この堆積物を分析したところ、酸化シリコン（ $\text{SiO}_2$ ）の粉末であることが判明した。この酸化シリコンの粉末は、プロセスチューブがウェットオゾンによってエッチングされて気相中に運び出され、それが非加熱部分で冷やされて析出したものと、考察される。この考察から、オゾンを水中でバブリングすることによって活性な気体を生成するステップと、生成された気体を使用して被処理物を処理するステップとを備えていることを特徴とする半導体装置の製造方法によれば、酸化シリコンをエッチングし得ることが、究明されたことになる。

#### 【0014】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の一実施の形態を図面に即して説明する。

#### 【0015】

本実施の形態において、本発明に係る半導体装置の製造方法における酸化膜形成

工程は、図3に示されたバッチ式ホットウォール形酸化膜形成装置（以下、酸化膜形成装置という。）によって実施される。まず、図3に示された酸化膜形成装置10について説明する。酸化膜形成装置10は互いに同心円に配置されて筐体11に垂直に支持された均熱管12と反応管（プロセスチューブ）13とを備えている。外側に配置された均熱管12は炭化シリコン（SiC）等の耐熱性材料が使用されて、上端が閉塞し下端が開口した円筒形状に形成されている。内側に配置された反応管13は石英（SiO<sub>2</sub>）等の耐熱性材料が使用されて、上端が閉塞し下端が開口した円筒形状に形成されており、円筒の中空部は処理室14を形成している。反応管13の天井壁には複数の吹出口15が開設されており、天井壁の上には拡散部16が吹出口15を被覆するように突設されている。拡散部16には連絡管17の上端が接続されており、連絡管17の中間部は反応管13の外周面に沿って配管され、その下端は反応管13の下端部において径方向に配管された導入管18に接続されている。反応管13の下端部には排気管19の一端が接続されており、排気管19の他端はポンプ等からなる排気装置（図示せず）に接続されている。

#### 【0016】

均熱管12の外側にはヒータユニット20が同心円に配されて配置されており、ヒータユニット20は筐体11に垂直に支持されている。ヒータユニット20は処理室14を全体にわたって均一または所定の温度分布に加熱するように構成されている。均熱管12の内側であって反応管13の外側（均熱管12と反応管13の間）には処理室14の温度を計測する熱電対21が垂直に敷設されており、ヒータユニット20は熱電対21の計測結果に基づいてフィードバック制御されるように構成されている。

#### 【0017】

反応管13の下端開口部には、例えば、石英によって円盤形状に形成されたベース22が配置されており、ベース22は反応管13の下端面にシールリング23を介して密着することにより処理室14を気密封止するように構成されている。ベース22は円盤形状に形成されたシールキャップ24の上に取り付けられており、シールキャップ24には回転機構としての回転軸25が垂直に挿通されてい

る。ベース 22 の上には断熱キャップ 26 が垂直に設置されており、断熱キャップ 26 の上にはボート 27 が垂直に設置されている。回転軸 25 は断熱キャップ 26 およびボート 27 を回転させるように構成されている。ボート 27 は多数枚の被処理物としての基板すなわちウエハ 29 を中心を揃えて水平に配置した状態で保持するように構成されている。シールキャップ 24 はボートエレベータ 28 によって垂直に昇降されるように構成されている。

#### 【0018】

導入管 18 には流量制御手段としてのマスフローコントローラ (MFC) 38 を介してオゾンを経イオン水 (純水) 中においてバブリングさせて生成された酸化剤を供給する酸化剤供給装置 30 が接続されている。酸化剤供給装置 30 はオゾン 32 を生成するオゾナイザ 31 と、脱イオン水 35 が貯留されておりオゾナイザ 31 によって生成されたオゾン 32 を供給するオゾン供給管 33 の吹出口が脱イオン水 35 の中に浸漬されてバブリングされるバブラ 34 と、オゾン 32 が脱イオン水 35 の中においてバブリングされて生成された OH\* (OH ラジカル) を含む酸化剤 37 をバブラ 34 から導入管 18 に供給する供給管 36 とを備えている。なお、39 はバブラ 34 内の脱イオン水 35 を加熱することができるヒータであり、このヒータ 39 により、バブリングの際に脱イオン水 35 を加熱状態とすることもできる。バブリングの際の脱イオン水 35 の温度は、室温とするのがよいが、室温以上としてもよい。例えば、沸騰するような温度としても構わない。なお、バブリングに用いる液体としては、特に、脱イオン水 (純水) が好ましい。純水が好ましいのは、純水中には不純物が極めて少なく、バブリングの際に、オゾンが水中の不純物に消費されるのを防ぐことができ、効率的に OH ラジカルを発生させることができるからである。また、不純物が少ないことから、質の良い酸化膜すなわち電気的特性が良好で安定性の高い膜を形成することができるというメリットもある。

#### 【0019】

以下、前記構成に係る酸化膜形成装置による本発明の一実施の形態である IC の製造方法における酸化膜形成工程を説明する。

#### 【0020】

酸化膜を形成すべきシリコンウエハ（以下、ウエハという。）29はポート27にウエハ移載装置（図示せず）によって装填（ウエハチャージング）される。指定された枚数のウエハ29がポート27に装填されると、ポート27はポートエレベータ28によって上昇されて反応管13の処理室14に搬入（ポートローディング）される。ポート27が上限に達すると、シールキャップ24、ベース22が、シールリング23を介して反応管13の下端部と密着し、反応管13をシール状態に閉塞するため、処理室14は気密に閉じられた状態になる。気密に閉じられると、処理室14は所定の圧力に排気管19によって排気され、ヒータユニット20によって200℃～500℃の酸化膜形成方法としては、比較的到低い所定の温度に加熱される。また、断熱キャップ26およびポート27が回転軸25によって回転される。

#### 【0021】

続いて、オゾンを経イオン水中においてバブリングさせて生成されたOH\*を含む酸化剤37が、酸化剤供給装置30からマスフローコントローラ38を介して導入管18および連絡管17を経由して処理室14に供給される。すなわち、オゾンナイザ31はオゾン32をオゾン供給管33の吹出口から脱イオン水35の中へ吹き出してバブリングさせる。オゾン32が脱イオン水35においてバブリングされると、前述した（1）式により、OH\*を含む酸化剤37が生成し、バブラ34内の脱イオン水35の上方空間に放出する。この際、脱イオン水35であると、（1）式の反応が効果的に起こる。バブラ34内の脱イオン水35の上方空間に放出した酸化剤37はバブラ34から供給管36によって取り出され、マスフローコントローラ38を介して導入管18に供給される。導入管18に供給された酸化剤37は連絡管17を流れて拡散部16の内部室に至り、拡散部16の内部室において拡散して吹出口15から処理室14にシャワー上に吹き出す。なお、酸化剤37は、マスフローコントローラ38により所定の流量となるように制御された状態で供給される。

#### 【0022】

処理室14に供給された酸化剤37は排気管19の排気力によって処理室14を流下しながらウエハ29に接触して行くことにより、ウエハ29に酸化膜を形成

する。この際、ポート 27 が回転していることにより、酸化剤 37 はウエハ 29 の面内において均等に接触するので、ウエハ 29 に形成される酸化膜の膜厚分布は面内において均一になる。なお、この酸化膜の形成には酸化反応および熱 CVD 反応のいずれか一方または両方が寄与していると、考えられる。

#### 【0023】

ここで、酸化剤供給装置 30 によって供給される酸化剤 37 は前述した通りに強力な酸化力を有する OH\* を含んでいるので、酸化膜生成方法の処理温度としては比較的到低温の 500℃ 以下であっても、ウエハ 29 に大きな酸化膜形成速度をもって酸化膜を形成することができ、酸化膜を短時間で形成することができる。

#### 【0024】

そして、予め設定された処理時間が経過すると、ポート 27 がポートエレベータ 28 によって下降されることにより、処理済みウエハ 29 を保持したポート 27 が処理室 14 から元の待機位置に搬出（ポートアンローディング）される。

#### 【0025】

以降、前述した作用が繰り返されてウエハ 29 が酸化膜形成装置 10 によってバッチ処理されて行く。

#### 【0026】

前記実施の形態によれば、次の効果が得られる。

#### 【0027】

1) オゾンを水中へバブリングさせて OH\* を含む酸化剤を生成し、この酸化剤を処理室に供給することにより、酸化膜形成方法の処理温度としては比較的到低温の 500℃ 以下であってもウエハに大きな酸化膜形成速度をもって酸化膜を形成することができるので、ウエハに酸化膜を比較的到低温下で短時間に形成することができる。

#### 【0028】

2) オゾンを水中にバブリングさせて OH\* を含む酸化剤を生成することにより、水蒸気とオゾンとを混合させることによって OH\* を生成する場合に比べて、OH\* を効率的に生成することができるので、OH\* を利用した酸化膜形成方法

の実現を達成することができる。

【0029】

3) OH\*はオゾンのように400℃以上の高温下でも分解しないことにより、OH\*を含む酸化剤は十分な酸化膜形成速度が得られる400℃以上の温度下でも強力な酸化力を発揮することができるので、ウエハに先に形成された半導体素子や回路パターンに悪影響が及ばない最も高い温度（例えば、500℃）をもって、ウエハに酸化膜を短時間に形成することができる。

【0030】

4) オゾンを水中へバブリングさせてOH\*を含む酸化剤を生成し、この酸化剤を処理室に供給して酸化膜を形成することにより、プラズマを使用せずに済むので、ウエハに先に形成された半導体素子や回路パターン等にプラズマダメージを与えるのを未然に回避することができる。

【0031】

5) 前記1)～4)により、酸化膜形成装置のスループットや性能および信頼性を向上させることができる。

【0032】

6) オゾンを不純物を殆ど含まない脱イオン水の中へバブリングすることにより、バブリングの際にオゾンが水中の不純物に消費されることを抑制することができるので、OH\*の生成を効果的に起こさせることができる。また、不純物が少ないことから、質の良い膜を形成することができる。

【0033】

以下、本発明の第二の実施形態であるICの製造方法を説明する。ICの最小加工寸法が0.1μm以下になると、ゲート工程やコンタクト形成工程においては、本処理である成膜処理（ステップ）の前に前処理ステップとして、被処理物としての基板（ウエハ）の表面上の自然酸化膜や有機物汚染原因物質および金属汚染原因物質を除去する基板表面クリーニング処理（ステップ）を連続的に実施する必要がある。本実施の形態に係るICの製造方法はこの前処理ステップに特徴を有するものである。すなわち、ウエハをロードロック室からクリーニングユニットに搬送して前洗浄処理を実施した後に、CVDユニットへ大気中にウエハを

出すことなく連続して搬送して本処理である成膜処理を実施する方法である。

#### 【0034】

ところで、コンタクト形成工程の前洗浄処理を実施する従来のクリーニング装置としては、プラズマ励起させたエッチングガスを流すものや、エッチングガスを紫外線励起したものがある。しかし、コンタクトパターンのアスペクト比が大きくなったり形状が複雑になったりすると、従来のこの種のクリーニング装置においては、エッチングガスがホールの上で消費されてしまい、ホールの底まで届かなかったり、紫外線がホールの底まで届かない場合がある。また、圧力を低く設定して活性種の平均自由行程 (mean free path) を延ばすことにより、アスペクト比の高いコンタクトパターンのホールの底まで行き渡らせる工夫が、考えられる。しかしながら、プラズマは圧力が比較的の高い領域でなければ励起しないために、採用することができない。これに対し、本発明に係るオゾンを水中でバブリングして生成したOH\*を含む気体は、圧力を低く設定して平均自由行程を延ばしたり、分圧を上げて使用することにより、アスペクト比が大きいコンタクトパターンや形状が複雑なコンタクトパターンであっても底まで行き渡らせることができる。

#### 【0035】

本実施の形態に係るICの製造方法は、図4に示されたマルチチャンバ装置によって実施されるコンタクト形成工程を備えており、オゾン在水中へバブリングさせて生成したOH\*を含む気体のエッチング特性を利用して基板表面上の自然酸化膜や有機物汚染原因物質および金属汚染原因物質を除去する前洗浄ステップ（クリーニング工程）が実施されるものとして構成されている。

#### 【0036】

図4に示されたマルチチャンバ装置40は、大気圧未満の圧力（以下、負圧という。）に耐えるロードロックチャンバ構造に構成された第一のウエハ移載室（以下、負圧移載室という。）41を備えており、負圧移載室41の筐体42は平面視が七角形で上下両端が閉塞した箱形状に形成されている。負圧移載室41の中央部には、負圧下でウエハ29を移載するウエハ移載装置（以下、負圧移載装置という。）43が設置されており、負圧移載装置43はスカラ形ロボット (sele

ctive compliance assembly robot arm。SCARA) によって構成されている。

#### 【0037】

負圧移載室筐体 42 の七枚の側壁のうち正面側に位置する側壁には、搬入用予備室（以下、搬入室という。）44 および搬出用予備室（以下、搬出室という。）45 がそれぞれ隣接して連結されている。搬入室 44 の筐体および搬出室 45 の筐体はそれぞれ平面視が略菱形で上下両端が閉塞した箱形状に形成され、負圧に耐え得るロードロックチャンバ構造に構成されている。搬入室 44 および搬出室 45 の前側には、大気圧以上の圧力（以下、正圧という。）を維持可能な構造に構成された第二のウエハ移載室（以下、正圧移載室という。）46 が隣接して連結されており、正圧移載室 46 の筐体は平面視が横長の長方形で上下両端が閉塞した箱形状に形成されている。正圧移載室 46 には正圧下でウエハ 29 を移載するウエハ移載装置（以下、正圧移載装置という。）47 が設置されており、正圧移載装置 47 はスカラ形ロボットによって構成されている。正圧移載装置 47 は正圧移載室 46 に設置されたエレベータによって昇降されるように構成されるとともに、リニアアクチュエータによって左右方向に往復移動されるように構成されている。

#### 【0038】

搬入室 44 と正圧移載室 46 との境にはゲートバルブ 48 が設置されており、搬出室 45 と正圧移載室 46 との境にはゲートバルブ 49 が設置されている。正圧移載室 46 の左側部分にはノッチ合わせ装置 50 が設置されている。正圧移載室 46 の正面壁には三つのウエハ搬入搬出口 51、52、53 が左右方向に並べられて開設されており、ウエハ搬入搬出口 51、52、53 はウエハ 29 を正圧移載室 46 に対して搬入搬出し得るように構成されている。これらのウエハ搬入搬出口 51、52、53 にはポッドオープナ 54 がそれぞれ設置されている。ポッドオープナ 54 はポッド 57 を載置する載置台 55 と、載置台 55 に載置されたポッド 57 のキャップを着脱するキャップ着脱機構 56 とを備えており、載置台 55 に載置されたポッド 57 のキャップをキャップ着脱機構 56 によって着脱することにより、ポッド 57 のウエハ出し入れ口を開閉するようになっている。ポ



ッドオープナ 54 の載置台 55 に対してはポッド 57 が、図示しない工程内搬送装置 (RGV) によって供給および排出されるようになっている。

#### 【0039】

負圧移載室筐体 42 の背面側に位置する四枚の側壁には第一 CVD ユニット 61、第二 CVD ユニット 62、アニールユニット 63 およびクリーニングユニット 64 がそれぞれ隣接して連結されている。第一 CVD ユニット 61 および第二 CVD ユニット 62 は枚葉式 CVD 装置によって構成されており、アニールユニット 63 は枚葉式熱処理装置によって構成されている。クリーニングユニット 64 はオゾンを経水中へバブリングさせて生成した OH<sup>\*</sup> を含む気体のエッチング特性を利用して自然酸化膜や有機物汚染原因物質および金属汚染原因物質を除去する前洗浄ステップ (クリーニング工程) が実施されるものとして、図 5 に示されているように構成されている。

#### 【0040】

図 5 に示されているように、クリーニングユニット 64 は石英等の耐蝕性を有する耐熱材料が使用されて形成されたプロセスチューブ 71 を備えており、プロセスチューブ 71 はウエハ 29 をクリーニング処理する処理室 72 を形成している。処理室 72 にはウエハ 29 を水平に保持する保持台 73 が設置されている。プロセスチューブ 71 の負圧移載室 41 との境にはウエハ搬入搬出口 74 が開設されており、ウエハ搬入搬出口 74 はゲートバルブ 75 によって開閉されるように構成されている。プロセスチューブ 71 には排気管 76 の一端が処理室 72 に連通するように接続されており、排気管 76 の他端は真空ポンプ等からなる排気装置 (図示せず) に接続されている。プロセスチューブ 71 の外部には処理室 72 を加熱するヒータユニット 77 が設置されている。プロセスチューブ 71 にはオゾンを脱イオン水中においてバブリングさせて生成された気体 (以下、エッチングガスという。) を処理室 72 に供給するエッチングガス供給装置 80 が接続されている。エッチングガス供給装置 80 はオゾン 82 を生成するオゾナイザ 81 と、脱イオン水 85 が貯留されておりオゾナイザ 81 によって生成されたオゾン 82 を供給するオゾン供給管 83 の吹出口が脱イオン水 85 の中に浸漬されてバブリングされるバブラ 84 と、オゾン 82 が脱イオン水 85 の中においてバブリ

ングされて生成されたOH\*を含むエッチングガス87を処理室72に供給する供給管86とを備えている。なお、89はバブラ84内の脱イオン水85を加熱することができるヒータであり、このヒータ89により、バブリングの際に脱イオン水85を加熱状態とすることもできる。バブリングの際の脱イオン水85の温度は、室温とするのがよいが、室温以上としてもよい。例えば、沸騰するような温度としても構わない。エッチングガス供給装置80と処理室72との間にはエッチングガスの流量を制御する流量制御手段としてのマスフローコントローラ(MFC)88が設けられている。

#### 【0041】

以下、前記構成に係るマルチチャンバ装置を使用したICの製造方法におけるコンタクト形成工程をクリーニングステップを主体にして説明する。

#### 【0042】

ポッド57はポッドオープナ54の載置台55の上に工程内搬送装置から受け渡されて載置される。ポッド57のキャップがキャップ着脱機構56によって取り外され、ポッド57のウエハ出し入れ口が開放される。ポッド57がポッドオープナ54により開放されると、正圧移載室46に設置された正圧移載装置47はポッド57からウエハ29を一枚ずつ順次にピックアップし、搬入室44に搬入(ウエハローディング)し、一台のポッド57に収納された二十五枚のウエハ29を搬入室用仮置き台に移載して行く。ウエハ29の搬入室44への搬入が完了すると、ゲートバルブ48によって閉じられ、搬入室44が排気装置(図示せず)によって負圧に排気される。

#### 【0043】

搬入室44が予め設定された圧力値に減圧されると、負圧移載室41側の搬入口がゲートバルブによって開かれるとともに、クリーニングユニット64のウエハ搬入搬出口74がゲートバルブ75によって開かれる。続いて、負圧移載室41の負圧移載装置43は搬入室44からウエハ29を一枚ずつピックアップして負圧移載室41に搬入し、クリーニングユニット64の処理室72へウエハ搬入搬出口74を通して搬入(ウエハローディング)するとともに、処理室72の保持台73の上に移載(セッティング)する。ウエハ29の保持台73への移載が終

了すると、クリーニングユニット 64 のウエハ搬入搬出口 74 がゲートバルブ 75 によって閉じられる。

#### 【0044】

処理室 72 が閉じられると、処理室 72 は所定の圧力に排気管 76 によって排気され、ヒータユニット 77 によって 200℃～500℃の所定の温度に加熱される。続いて、オゾンを経イオン水中においてバブリングさせて生成された OH\* を含むエッチングガス 87 が、エッチングガス供給装置 80 からマスフローコントローラ 88 を介して処理室 72 に供給される。すなわち、オゾナイザ 81 はオゾン 82 をオゾン供給管 83 から脱イオン水 85 の中へ吹き出してバブリングさせる。オゾン 82 が脱イオン水 85 においてバブリングされると、OH\* を含むエッチングガス 87 が生成し、バブラ 84 内の脱イオン水 85 の上方空間に放出する。バブラ 84 内の脱イオン水 85 の上方空間に放出したエッチングガス 87 はバブラ 84 から供給管 86 によって取り出され、マスフローコントローラ 88 により所定の流量となるよう制御されて、処理室 72 に供給される。処理室 72 に供給されたエッチングガス 87 はウエハ 29 の表面に接触することにより、ウエハ 29 の表面に形成された自然酸化膜や有機物汚染原因物質および金属汚染原因物質をエッチングして除去（クリーニング）する。ここで、エッチングガス供給装置 80 によって供給されるエッチングガス 87 は前述した通りに強力な酸化力を有する OH\* を含んでいるので、ウエハ 29 の表面に形成された自然酸化膜や有機物汚染原因物質および金属汚染原因物質をエッチングして除去することができる。

#### 【0045】

クリーニングユニット 64 において予め設定されたクリーニング処理時間が経過し、クリーニングが終了すると、クリーニング済みのウエハ 29 は負圧移載装置 43 によってクリーニングユニット 64 から負圧に維持された負圧移載室 41 に搬出（ウエハアンローディング）される。クリーニング済みのウエハ 29 がクリーニングユニット 64 から負圧移載室 41 に搬出されると、第一 CVD ユニット 61 のウエハ搬入搬出口がゲートバルブによって開かれる。続いて、負圧移載装置 43 はクリーニングユニット 64 から搬出したウエハ 29 を第一 CVD ユニッ

ト 6 1 へ搬入する。ウエハ 2 9 のクリーニングユニット 6 4 から第一 CVD ユニット 6 1 への移替え作業が完了すると、第一 CVD ユニット 6 1 がゲートバルブによって閉じられる。

#### 【0046】

その後、第一 CVD ユニット 6 1 においては、処理室が気密に閉じられた状態で所定の圧力となるように排気管によって排気され、ヒータユニットによって所定の温度に加熱され、所定の原料ガスがガス導入管によって所定の流量だけ供給されることにより、予め設定された処理条件に対応する所望の第一膜がウエハ 2 9 に形成される。第一 CVD ユニット 6 1 において予め設定された成膜処理時間が経過すると、第一膜を成膜済みのウエハ 2 9 は負圧移載装置 4 3 によって第一 CVD ユニット 6 1 からピックアップされ、負圧に維持されている負圧移載室 4 1 に搬出（ウエハアンローディング）される。処理済みのウエハ 2 9 が第一 CVD ユニット 6 1 から負圧移載室 4 1 に搬出されると、第二 CVD ユニット 6 2 のウエハ搬入搬出口がゲートバルブによって開かれる。続いて、負圧移載装置 4 3 は第一 CVD ユニット 6 1 から搬出したウエハ 2 9 を第二 CVD ユニット 6 2 に搬入する。

#### 【0047】

第二 CVD ユニット 6 2 では第一 CVD ユニット 6 1 における処理と同様の処理が行われることにより、第二膜が形成される。その後、第二膜を成膜済みのウエハ 2 9 は負圧移載装置 4 3 により、第二 CVD ユニット 6 2 より負圧移載室 4 1 を介してアニールユニット 6 3 へ搬送される。アニールユニットでは所定の雰囲気、所定の温度によりアニールが行われる。

#### 【0048】

以上の作動が繰り返されることにより、搬入室 4 4 に一括して搬入された二十五枚のウエハ 2 9 についてクリーニングユニット 6 4 による基板表面洗浄装置、第一 CVD ユニット 6 1 による第一膜成膜処理、第二 CVD ユニット 6 2 による第二膜成膜処理およびアニールユニット 6 3 による熱処理（thermal treatment）が順次実施されて行く。二十五枚のウエハ 2 9 について一連の所定の処理が完了すると、処理済みのウエハ 2 9 は空のポッド 5 7 に戻される。

## 【0049】

前記実施の形態によれば、次の効果が得られる。

## 【0050】

1) オゾンを水中でバブリングして生成した $\text{OH}^*$ を含むエッチングガスは、アスペクト比が大きいコンタクトパターンや形状が複雑なコンタクトパターンであっても底まで行き渡らせることができるので、アスペクト比が大きいコンタクトパターンや形状が複雑なコンタクトパターンの底の表面に形成された自然酸化膜や有機物汚染原因物質および金属汚染原因物質をエッチングして確実に除去することができる。

## 【0051】

2) オゾンを水中へバブリングさせて $\text{OH}^*$ を含むエッチングガスを生成し、このエッチングガスを処理室に供給することにより、プラズマを使用せずに済むので、ウエハに先に形成された半導体素子や回路パターン等にプラズマダメージを与えるのを未然に回避することができる。

## 【0052】

本発明の第三の実施の形態としては、熱CVD反応によって半導体酸化膜（例えば、 $\text{SiO}_2$ ）や金属酸化膜（例えば、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ）等の薄膜を形成する工程を備えたICの製造方法がある。本実施の形態においては、原料ガス〔例えば、半導体元素を含むガスであるシランや、金属元素を含むガスであるペンタエトキシタンタル（ $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ ）〕と、オゾンを水中でバブリングして生成した $\text{OH}^*$ を含む気体（酸化剤）とを、基板を収容した反応管内に供給し、所定の温度および所定の圧力に維持することによりCVD反応がなされる。この原料ガスと気体との熱CVD反応により、半導体酸化膜や金属酸化膜が基板すなわちウエハ上に形成される。

## 【0053】

本発明の第四の実施の形態としては、酸化シリコンをエッチングする工程を備えたICの製造方法がある。本実施の形態においては、オゾンを水中でバブリングして生成した $\text{OH}^*$ を含む気体（エッチングガス）が反応室（エッチング室）に供給され、所定の温度および所定の圧力でエッチングされる。オゾンを水中でバ

ブリングして生成したOH\*を含むエッチングガスは、前述した通り酸化シリコンに対しエッチング特性を有するので、酸化シリコンを大きな選択比をもってエッチングすることができる。なお、本実施の形態は、半導体膜（例えば、シリコン窒化膜）や金属膜（例えば、アルミニウム）にも適用することができる。

#### 【0054】

なお、前記した各実施の形態においては、活性な気体を発生させるのに、オゾンを経イオン水中でバブリングする場合について説明したが、バブリングに用いる液体は、オゾンをバブリングすることによりOH基を含む物質すなわちOHラジカルを発生させることのできる液体であればよく、少なくとも水素原子（H）を含む液体であればよい。さらに、酸素原子（O）を含む液体、すなわち、少なくとも水素原子（H）と酸素原子（O）を含む液体であっても構わない。また、少なくともOH基を含む液体であっても構わない。例えば、純水ではなく、単なる水（H<sub>2</sub>O）であってもよい。なお、H<sub>2</sub>O以外にも、過酸化水素水（H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>）や、塩化水素（HCl）溶液等も用いることができると、考えられる。

#### 【0055】

なお、本発明は前記実施の形態に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で種々に変更が可能であることはいうまでもない。

例えば、オゾンを水中へバブリングさせて生成された気体は、有機物の洗浄や雑菌の殺菌等にも適用することができ、ICの製造方法だけではなく、食品製造や医療等の分野における酸化処理や洗浄処理全般に適用することができる。

#### 【0056】

##### 【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、低温下においても酸化膜を形成することができ、また、微細で複雑な空間であってもエッチングすることができる。

##### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

本発明の原理を説明するための実験装置を示す模式図である。

##### 【図2】

その実験結果を示すグラフである。

## 【図 3】

本発明の一実施の形態である酸化膜形成装置を示す側面断面図である。

## 【図 4】

本発明の第二の実施の形態であるマルチチャンバ装置を示す一部省略平面断面図である。

## 【図 5】

そのクリーニングユニットを示す側面断面図である。

## 【符号の説明】

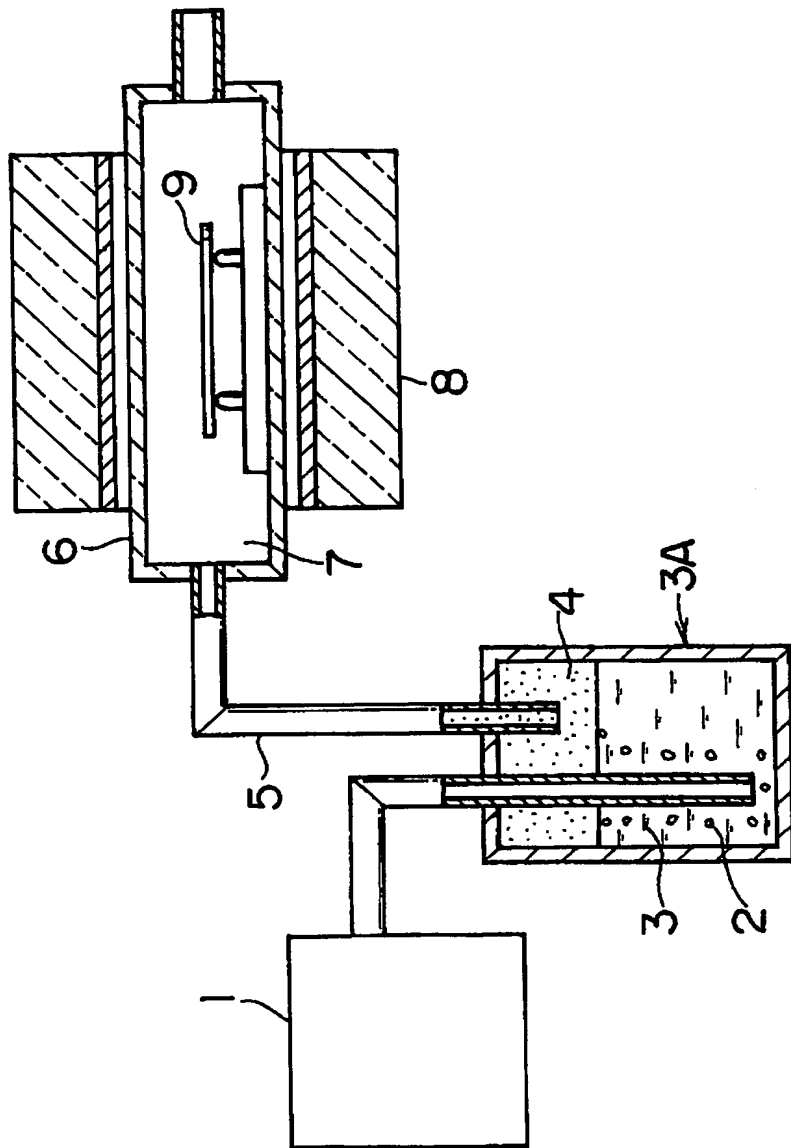
10…酸化膜形成装置（基板処理装置）、11…筐体、12…均熱管（均熱管）、13…反応管（プロセスチューブ）、14…処理室、15…吹出口、16…拡散部、17…連絡管、18…導入管、19…排気管、20…ヒータユニット、21…熱電対、22…ベース、23…シールリング、24…シールキャップ、25…回転軸、26…断熱キャップ、27…ボート、28…ボートエレベータ、29…ウエハ（被処理物）、30…酸化剤供給装置、31…オゾナイザ、32…オゾン、33…オゾン供給管、34…バブラ、35…脱イオン水、36…供給管、37…酸化剤（オゾンが脱イオン水の中においてバブリングされて生成されたOH\*を含む気体）、38…マスフローコントローラ、39…ヒータ、40…マルチチャンバ装置（基板処理装置）、41…負圧移載室（ウエハ移載室）、42…負圧移載室筐体、43…負圧移載装置（ウエハ移載装置）、44…搬入室（搬入用予備室）、45…搬出室（搬出用予備室）、46…正圧移載室（ウエハ移載室）、47…正圧移載装置（ウエハ移載装置）、48、49…ゲートバルブ、50…ノッチ合わせ装置、51、52、53…ウエハ搬入搬出口、54…ポッドオープナ、55…載置台、56…キャップ着脱機構、57…ポッド（基板キャリア）、61…第一CVDユニット、62…第二CVDユニット、63…アニールユニット、64…クリーニングユニット、71…プロセスチューブ、72…処理室、73…保持台、74…ウエハ搬入搬出口、75…ゲートバルブ、76…排気管、77…ヒータユニット、80…エッチングガス供給装置、81…オゾナイザ、82…オゾン、83…オゾン供給管、84…バブラ、85…脱イオン水、86…供給管、87…エッチングガス（オゾンを脱イオン水中においてバブリングさせて生

成された気体)、 8 8 …マスフローコントローラ、 8 9 …ヒータ。

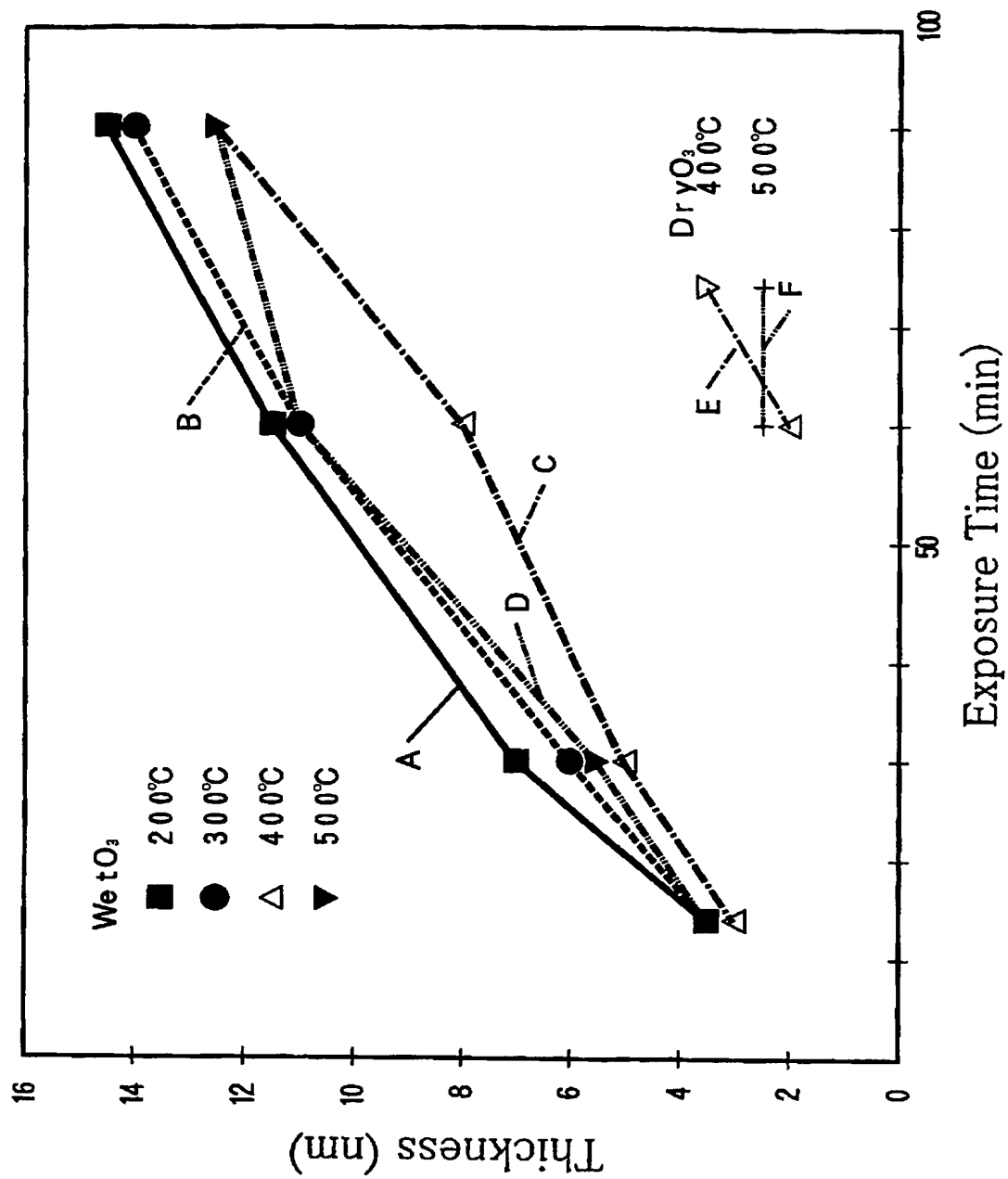


【書類名】 図面

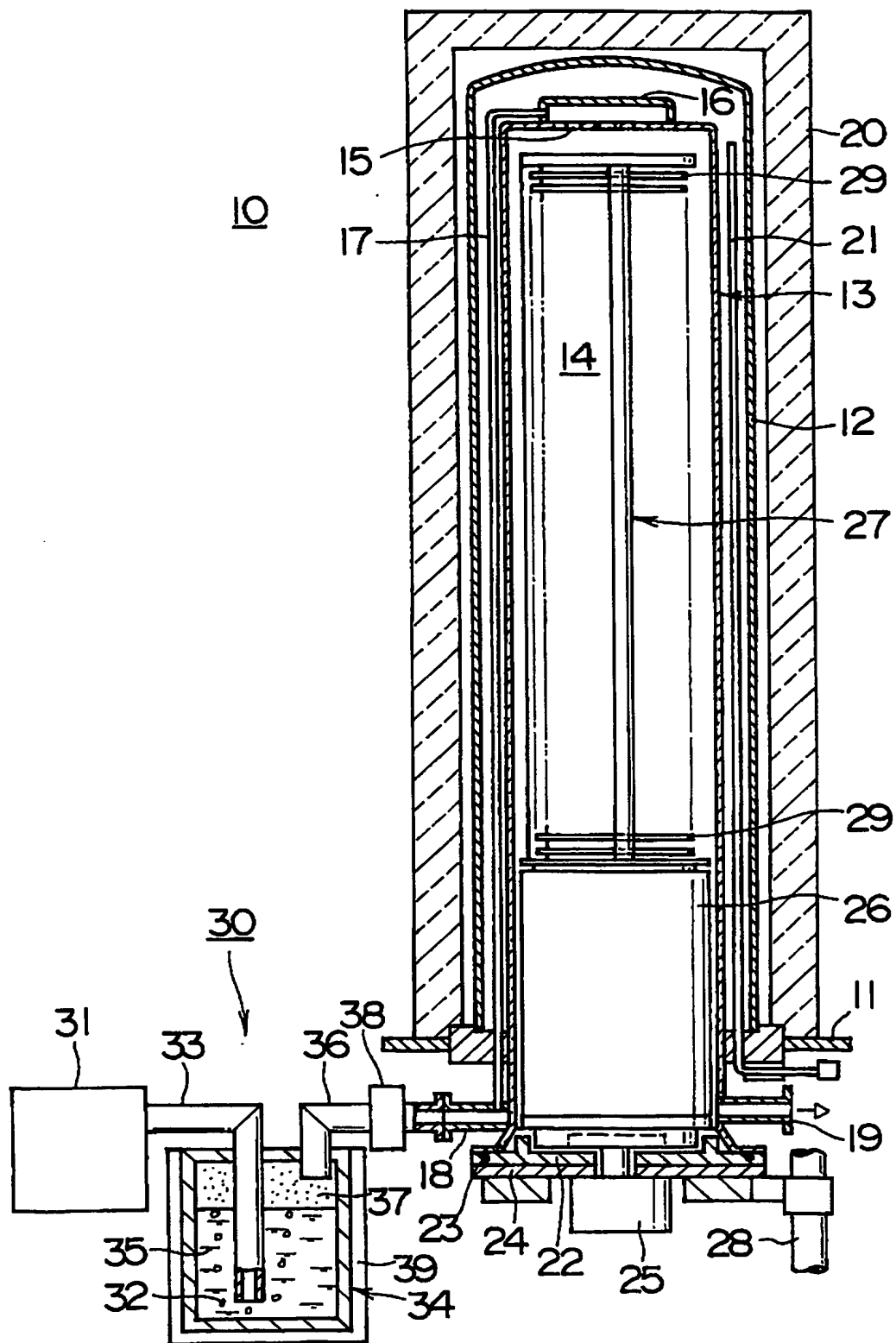
【図 1】



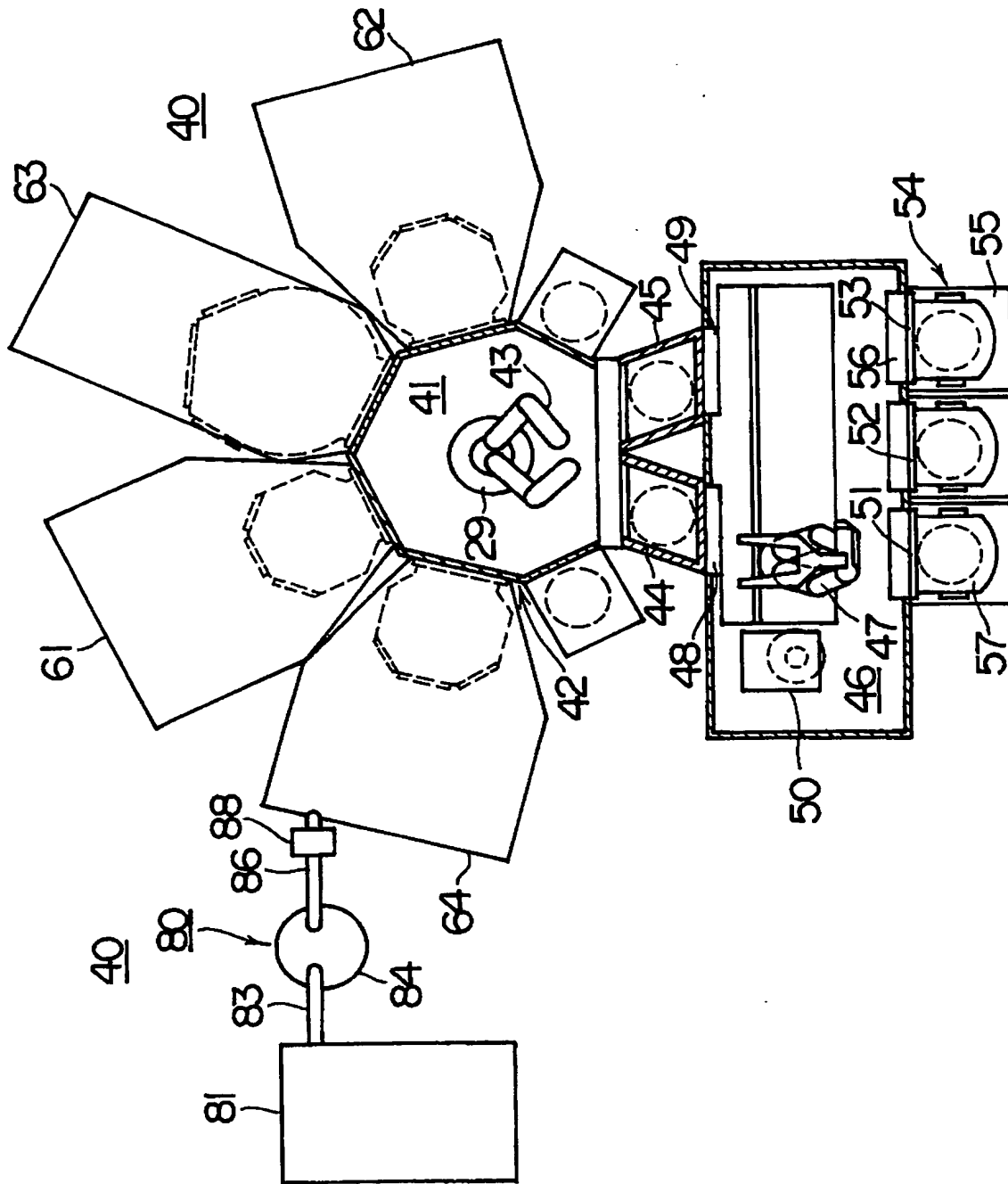
【図 2】



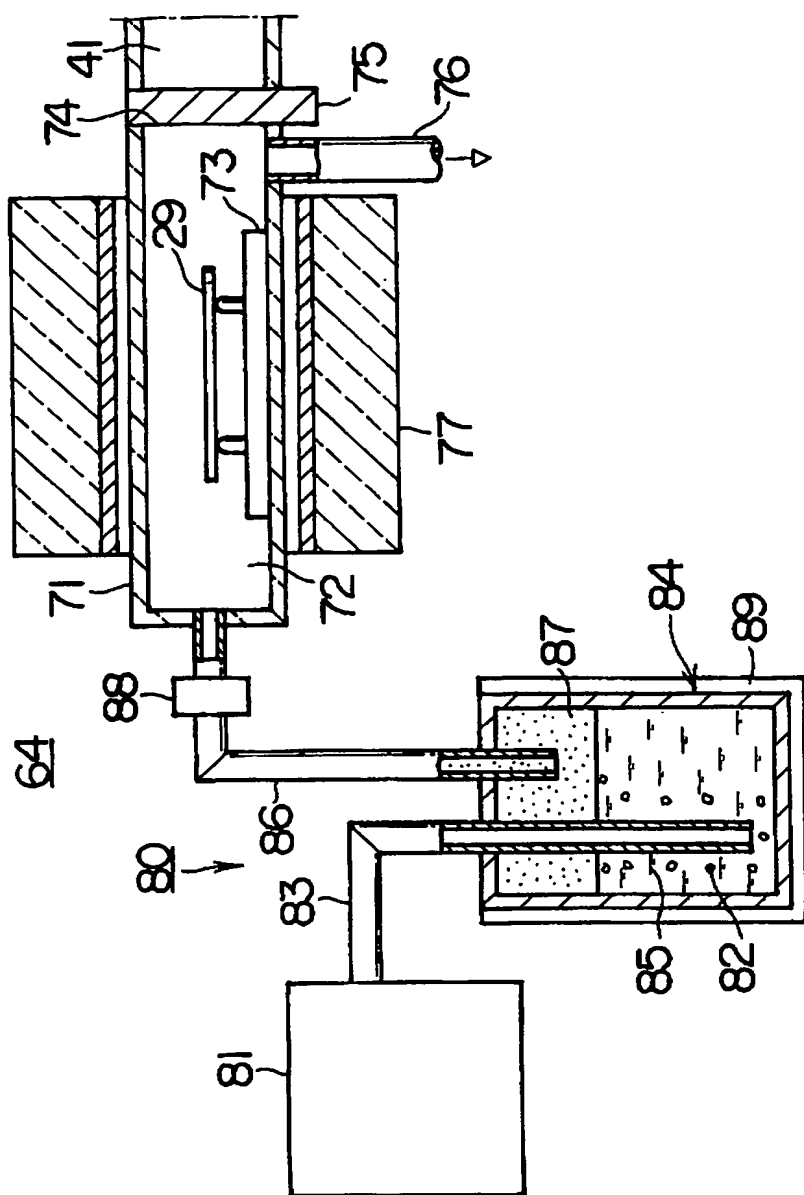
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低温下において酸化膜を短時間で形成する。

【解決手段】 酸化膜形成装置 10 の導入管 18 には、オゾン 32 を生成するオゾナイザ 31 と、脱イオン水 35 が貯留されオゾナイザ 31 のオゾン 32 を供給するオゾン供給管 33 が脱イオン水 35 の中に浸漬されてバブリングされるバブラ 34 と、オゾン 32 のバブリングで生成した  $\text{OH}^*$  を含む酸化剤 37 を供給する供給管 36 とを具備した酸化剤供給装置 30 が、接続されている。

【効果】 オゾンを水中でバブリングして生成した  $\text{OH}^*$  を含む酸化剤は強力な酸化力を有するので、ウエハに酸化膜を比較的到低温下で短時間に形成できる。プラズマを使用せずに済むので、ウエハに先に形成された半導体素子や回路パターン等にプラズマダメージを与えるのを未然に回避できる。酸化膜形成装置のスループットや性能および信頼性を向上させることができる。

【選択図】 図 3

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-276076
受付番号	50201416237
書類名	特許願
担当官	藤居 建次 1409
作成日	平成14年 9月27日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

【提出日】	平成14年 9月20日
【特許出願人】	
【識別番号】	000001122
【住所又は居所】	東京都中野区東中野三丁目14番20号
【氏名又は名称】	株式会社日立国際電気
【特許出願人】	
【識別番号】	502344097
【住所又は居所】	石川県辰口町旭台1-50
【氏名又は名称】	堀田 将
【代理人】	申請人
【識別番号】	100085637
【住所又は居所】	東京都新宿区西新宿8丁目9番5号 セントラル 西新宿I-201号 梶原・岡部特許事務所
【氏名又は名称】	梶原 辰也

次頁無

【書類名】 手続補正書

【あて先】 特許庁長官 殿

【事件の表示】

【出願番号】 特願2002-276076

【補正をする者】

【識別番号】 000001122

【氏名又は名称】 株式会社日立国際電気

【補正をする者】

【識別番号】 502344097

【氏名又は名称】 堀田 將

【代理人】

【識別番号】 100085637

【弁理士】

【氏名又は名称】 梶原 辰也



## 【手続補正 1】

【補正対象書類名】 特許願

【補正対象項目名】 発明者

【補正方法】 変更

## 【補正の内容】

## 【発明者】

【住所又は居所】 石川県能美郡辰口町字旭台一丁目50番地

【氏名】 堀田 將

## 【発明者】

【住所又は居所】 石川県金沢市窪六丁目268-4

【氏名】 中田 靖則

## 【発明者】

【住所又は居所】 石川県松任市中町35

【氏名】 関 雅夫

## 【発明者】

【住所又は居所】 東京都中野区東中野三丁目14番20号 株式会社日立  
国際電気内

【氏名】 堀井 貞義

## 【発明者】

【住所又は居所】 東京都中野区東中野三丁目14番20号 株式会社日立  
国際電気内

【氏名】 宮 博信

## 【発明者】

【住所又は居所】 東京都中野区東中野三丁目14番20号 株式会社日立  
国際電気内

【氏名】 橋場 祥晶

**【手続補正 2】**

**【補正対象書類名】** 特許願  
**【補正対象項目名】** 特許出願人  
**【補正方法】** 変更

**【補正の内容】****【特許出願人】**

**【識別番号】** 000001122

**【氏名又は名称】** 株式会社日立国際電気

**【特許出願人】**

**【住所又は居所】** 石川県能美郡辰口町字旭台一丁目50番地

**【氏名又は名称】** 堀田 將

**【その他】** 本願願書中、発明者「堀田將」の欄および出願人「堀田將」の欄の住所を正しくは「石川県能美郡辰口町字旭台一丁目50番地」とするところ、「石川県辰口町旭台1-50」と誤りましたので、本願願書の同発明者の欄を〔手続補正1〕、同特許出願人の欄を〔手続補正2〕の通り訂正する次第です。

**【プルーフの要否】** 要

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-276076
受付番号	50201554334
書類名	手続補正書
担当官	藤居 建次 1409
作成日	平成14年10月21日

## &lt; 認定情報・付加情報 &gt;

【提出日】	平成14年10月16日
【補正をする者】	
【識別番号】	000001122
【住所又は居所】	東京都中野区東中野三丁目14番20号
【氏名又は名称】	株式会社日立国際電気
【補正をする者】	
【識別番号】	502344097
【住所又は居所】	石川県能美郡辰口町字旭台一丁目50番地
【氏名又は名称】	堀田 将
【代理人】	申請人
【識別番号】	100085637
【住所又は居所】	東京都新宿区西新宿8丁目9番5号 セントラル 西新宿 I-201号 梶原・岡部特許事務所
【氏名又は名称】	梶原 辰也

次頁無

特願2002-276076

出願人履歴情報

識別番号

[000001122]

1. 変更年月日

2001年 1月11日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都中野区東中野三丁目14番20号

氏 名

株式会社日立国際電気

特願 2002-276076

出願人履歴情報

識別番号

[502344097]

1. 変更年月日

2002年 9月20日

[変更理由]

新規登録

住 所

石川県辰口町旭台1-50

氏 名

堀田 將

2. 変更年月日

2002年10月16日

[変更理由]

住所変更

住 所

石川県能美郡辰口町字旭台一丁目50番地

氏 名

堀田 將